

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-262899

(43) 公開日 平成5年(1993)10月12日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	片内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C E S	9267-4F		
B 2 9 C 55/02		7258-4F		
// B 2 9 K 23:00				
B 2 9 L 7:00		4F		
C 0 8 L 23:00				

審査請求 未請求 請求項の数2 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平4-95787	(71) 出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22) 出願日	平成4年(1992)3月23日	(72) 発明者	柴崎 明 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
		(72) 発明者	松本 淳一 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
		(72) 発明者	前澤 浩上 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 渡辺 喜平

(54) 【発明の名称】 延伸フィルム

(57) 【要約】

【目的】 透明性、低温シュリンク性、弾性回復性に優れ、しかも引張破断強度、弾性回復率が向上した延伸フィルムを提供する。

【構成】 α -オレフィンに由来する繰返し単位と環状オレフィンに由来する繰返し単位とを有しガラス転移温度 (T_g) が30℃以下である環状オレフィン系共重合体からなる原反を一軸又は二軸延伸した延伸フィルムとする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 α -オレフィンに由来する繰り返し単位と環状オレフィンに由来する繰り返し単位とを有しガラス転移温度(T_g)が30℃以下である環状オレフィン系共重合体からなる原反を一軸又は二軸延伸したことを特徴とする延伸フィルム。

【請求項2】 環状オレフィン系共重合体における環状オレフィンに由来する繰り返し単位の含有率が0.5~20モル%である請求項1記載の延伸フィルム。

【発明の詳細な説明】

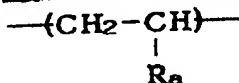
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、透明性、低温シュリンク性、弾性回復性に優れ、食品用包装材料、運搬用包装材料等として好適に使用することができる延伸フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、ポリオレフィン系のシュリンクフィルムとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等を一軸又は二軸延伸したものが広く使用されている。この場合、シュリンク包装では、通常、フィルムを溶解、シールしたのち、赤外線加熱等によるシュリンクトンネルを通過させることにより、フィルムの収縮が完了する。したがって、シュリンクトンネル通過時に加熱によって内容品に悪影響を与えないため、シュリンクフィルムには低温収縮性が要求されている。

【0003】一方、特開平2-196832号及び同2-180976号公報には、エチレンと環状オレフィンとの共重合体からなる二軸延伸シート及びフィルムが開示されている。しかし、これらの公報に示されている共重合体はガラス転移温度が50~230℃のものであつて



(式[X]中、R^aは水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を示す。)で表わされる繰り返し単位を与えるものが挙げられる。

【0008】上記一般式[X]で示される繰り返し単位において、R^aは水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を示している。ここで、炭素数1~20の炭化水素基として、具体的には、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、n-プロピル基、イソブチル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-オクタ

*て、低温収縮性が優れているとは言えない。このことは80℃での加熱収縮率が0%であることから明らかである。また、本発明者らは、 α -オレフィンと環状オレフィンとを特定の比率で共重合した共重合体からなる薄肉成形品を提案している(特願平3-99839号)。しかしながら、ここで示した成形品は無延伸のものであつて、引張破断強度、弾性回復率が用途によっては必ずしも十分なものではなかった。

【0004】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、透明性、低温シュリンク性、弾性回復性に優れ、しかも引張破断強度、弾性回復率が向上した延伸フィルムを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討を行なった結果、特定のガラス転移温度(T_g)を有する特定構造の環状オレフィン系共重合体を延伸フィルムの材料として用いた場合、上記目的が効果的に達成されることを知見し、本発明をなすに至った。

【0006】すなわち、本発明は、 α -オレフィンに由来する繰り返し単位と環状オレフィンに由来する繰り返し単位とを有しガラス転移温度(T_g)が30℃以下である環状オレフィン系共重合体からなる原反を一軸又は二軸延伸したことを特徴とする延伸フィルムを提供する。

【0007】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明の延伸フィルムは、 α -オレフィン単位と環状オレフィン単位とを有する環状オレフィン系共重合体からなるものである。ここで、上記 α -オレフィンとしては、必ずしも限定されないが、例えば下記一般式[X]

【化1】

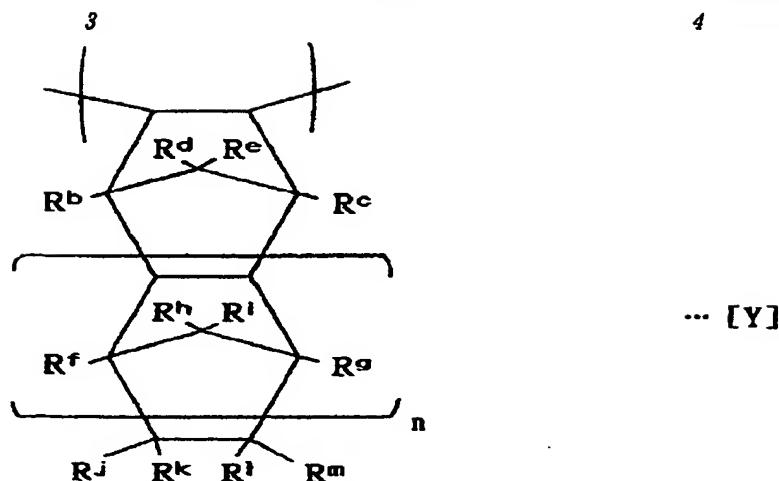
... [X]

デシル基等を挙げることができる。また、一般式[X]で示される繰り返し単位を与える α -オレフィンの具体例としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-エ

イコセン等を挙げることができる。

【0009】また、前記環状オレフィンとしては、必ずしも限定されないが、例えば下記一般式[Y]

【化2】



(式 [Y] 中、 $R^b \sim R^g$ はそれぞれ水素原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基又はハロゲン原子、酸素原子若しくは窒素原子を含む置換基を示し、 n は 0 以上の整数を示す。 R^h 又は R^i と R^j 又は R^k とは互いに環を形成してもよい。また、 $R^b \sim R^g$ はそれぞれ互いに同一でも異なっているてもよい。) で表わされる繰り返し単位を与えるものが挙げられる。

【0010】上記一般式 [Y] で表わされる繰り返し単位において、 $R^b \sim R^g$ は、それぞれ水素原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基又はハロゲン原子、酸素原子若しくは窒素原子を含む置換基を示している。ここで、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基として、具体的には、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、ヘキシル基等の炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基等の炭素数 6 ～ 20 のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基等の炭素数 1 ～ 20 のアルキリデン基、ビニル基、アリル基等の炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基等を挙げることができる。但し、 R^b 、 R^c 、 R^f 、 R^g はアルキリデン基を除く。なお、 R^d 、 R^e 、 $R^h \sim R^i$ のいずれかがアルキリデン基の場合、それが結合している炭素原子は他の置換基を有さない。

【0011】また、ハロゲン原子を含む置換基として具体的には、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン基、クロロメチル基、プロモメチル基、クロロエチル基等の炭素数 1 ～ 20 のハロゲン置換アルキル基等を挙げることができる。酸素原子を含む置換基として具体的には、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基等の炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数 1 ～ 20 のアルコキシカルボニル基等を挙げることができる。窒素原子を含む置換基として具体的には、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の炭素数 1 ～ 20 のアルキルアミノ基やシアノ基等を挙げることができる。

【0012】一般式 [Y] で示される繰り返し単位を与える環状オレフィンの具体例としては、例えば、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5, 6-ジメチルノルボルネン、1-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5, 5, 6-トリメチルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-メチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2, 3-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-ヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチリデン-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-フルオロ-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 5-ジメチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-シクロヘキシル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2, 3-ジクロロ-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-イソブチル-1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 2-ジヒドロジシクロペンタジエン、5-クロロノルボルネン、5, 5-ジクロロノルボルネン、5-フルオロノルボルネン、5, 5, 6-トリフルオロ-6-トリフルオロメチルノルボルネン、5-クロロメチルノルボルネン、5-メトキシノルボルネン、5, 6-ジカルボキシルノルボルネンアンハイドレー

ト、5-ジメチルアミノノルボルネン、5-シアノノルボルネン等を挙げることができる。これらの中では、ノルボルネン又はその誘導体が特に好ましい。

【0013】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、基本的には、上述したような α -オレフィンと環状オレフィンとを共重合してなるものであるが、本発明の目的を損なわない範囲で、これら必須の2成分の他に、必要に応じて他の共重合可能な不飽和単量体成分を用いてもよい。このような任意に共重合されてもよい不飽和単量体として、具体的には、①前記した α -オレフィン成分のうち、先に使用されていないもの、②前記した環状オレフィン成分のうち、先に使用されていないもの、③ジシクロペンタジエン、ノルボルナジエン等の環状ジエン類、④ブタジエン、イソプレン、1,5-ヘキサジエン等の環状ジエン類、⑤シクロペンテン、シクロヘプテン等の環状オレフィン類等が挙げられる。

【0014】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、 α -オレフィン単位の含有率[x]及び環状オレフィン単位の含有率[y]が、[x]が80~99.5モル%に対し[y]が20~0.5モル%、特に[x]が85~99モル%に対し[y]が15~1モル%であることが好ましい。 α -オレフィン単位の含有率[x]が80モル%未満であると、共重合体のガラス転移温度(T_g)、引張弾性率が高くなり、得られる延伸フィルムの弾性回復性、耐衝撃性、弾力性などが不十分になることがある。一方、環状オレフィン単位の含有率[y]が0.5モル%未満であると、共重合体の結晶性が高くなり、弾性回復性等の環状オレフィン成分の導入効果が不十分となることがある。

【0015】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体としては、 α -オレフィン単位と環状オレフィン単位とが直鎖状に配列した実質上線状の共重合体であり、ゲル状架橋構造を有さないものであることが好ましい。ゲル状架橋構造を有さないことは、共重合体が135℃のデカリン中に完全に溶解することによって確認できる。ただし、延伸フィルムとして用いる場合、熱、有機過酸化物又は電離放射線等で部分架橋した共重合を含むものを使用することもできる。

【0016】また、本発明で用いる環状オレフィン系共重合体(可溶性)は、135℃のデカリン中で測定した極限粘度[η]が0.01~20dl/gであることが好ましい。極限粘度[η]が0.01dl/g未満であると強度が著しく低下することがあり、20dl/gを超えると成形性が著しく悪くなることがある。より好ましい極限粘度[η]は0.05~10dl/gである。

【0017】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体の分子量は特に制限されるものではないが、可溶性共重合体にあつては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)〔ポリエチレン換算〕によって測定した重量平均分子量Mwが1,000~2,000,000

0、特に5,000~1,000,000、数平均分子量Mnが500~1,000,000、特に2,000~800,000であり、分子量分布(Mw/Mn)が1.3~4、特に1.4~3であることが好ましい。分子量分布(Mw/Mn)が4より大きくなると低分子量体の含有量が多くなり、延伸フィルムのべたつきの原因となることがある。

【0018】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、ガラス転移温度(T_g)が30℃未満であることが必要である。このような共重合体を用いれば、低温シュリンク性に優れた延伸フィルムが得られる。より好ましいガラス転移温度(T_g)は-30~20℃、特に-30~15℃である。この場合、本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、単量体の種類、組成を変更することによりガラス転移温度(T_g)を任意に制御することができ、目的とする用途、使用される温度等に応じてガラス転移温度(T_g)を任意に変えることができる。

【0019】また、本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、X線回折法により測定した結晶化度が0~40%であることが好ましい。結晶化度が40%を超えると、弾性回復性、透明性が低下することがある。より好ましい結晶化度は0~30%、特に0~25%である。

【0020】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、引張弾性率が3,000Kg/cm²未満であることが望ましい。引張弾性率が3,000Kg/cm²以上であると、例えば延伸フィルムを包装用フィルムに用いた場合、包装時に多大のエネルギーが必要になると共に、被包装物品の形状に適合した美しい包装が困難となることがある。また、延伸フィルムの耐衝撃性が不十分になることがある。より好ましい引張弾性率は50~2,000Kg/cm²である。

【0021】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、弾性回復率が20%以上であることが好ましい。弾性回復率が20%未満であると、例えば延伸フィルムで物品を包装した場合に、たるみが生じたり、保持力が低下したりすることがある。より好ましい弾性回復率は30%以上、特に40%以上である。なお、弾性回復率は、オートグラフを用い、引張速度62mm/分で、巾6mm、クランプ間50mm(L₀)の測定片を150%伸ばして引張り、5分間そのままの状態を保った後、はね返させることなく急に収縮させ、1分後にクランプ間のシート長さ(L₁)を測定し、下記式により求めた値である。

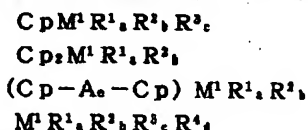
$$\text{弾性回復率(\%)} = [1 - \{(L_1 - L_0) / L_0\}] \times 100$$

【0022】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、DSC(昇温測定)によるブロードな融解ピークが90℃未満にあることが好ましい。DSC(昇温測定)によるシャープな融解ピークが90℃以上にあるような共重合体は、環状オレフィンと α -オレフィンとの共重

合体の組成分布が広く、延伸フィルムの弾性回復性が不十分になることがある。なお、DSC (昇温測定) によるブロードな融解ピークは、10~85℃の範囲にあることがより好ましい。DSC (昇温測定) において、環状オレフィン系共重合体の融点 (融解ピーク) はシャープにはみられず、特に低結晶化度のものにあつては、通常のポリエチレンの測定条件レベルではほとんどピークが出ない。また、本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、DSC (降温測定) による結晶化ピークにおいて、メインピークの高温側に比較的小さな1個以上のサブピークを有するものであることが好ましい。前述した熱的性質の特徴により、前記延伸フィルムの物性を得ることができるとともに、成形温度範囲が広がるなど、延伸フィルムを安定して得ることができる。

【0023】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体としては、上述した範囲の物性を有するもののみからなる共重合体であってもよく、上記範囲外の物性を有する共重合体が一部含まれているものであってもよい。後者の場合には、全体の物性値が上記範囲に含まれていればよい。

【0024】本発明で用いる環状オレフィン系共重合体の製造方法に限定はないが、下記化合物 (A) 及び (B) を主成分とする触媒又は下記化合物 (A)、(B) 及び (C) を主成分とする触媒を用いて α -オレ*



【0027】[(I)~(IV)式中、 M^1 はTi, Zr又はHf原子を示し、Cpはシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、テトラヒドローインデニル基、置換テトラヒドローインデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基等の環状不飽和炭化水素基又は鎖状不飽和炭化水素基を示す。 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ 及び R^4 はそれぞれそれぞれ σ 結合性の配位子、キレート性の配位子、ルイス塩基等の配位子を示し、 σ 結合性の配位子としては、具体的に水素原子、酸素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基、炭素数1~20のアシルオキシ基、アリール基、置換アリール基、けい素原子を含む置換基等を例示でき、またキレート性の配位子としてはアセチルアセトナート基、置換アセチルアセトナート基等を例示できる。Aは共有結合による架橋を示す。a, b, c及びdはそれぞれ0~4の整数、eは0~6の整数を示す。 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ 及び R^4 はその2以上が互いに結合して環を形成していてもよい。上記Cpが置換基を有する場合には、当該置換基は炭素数1~20のアルキル基が好ましい。(II)式及び(III)式において、2つのCpは

*フィンと環状オレフィンとの共重合を行なうことにより、効率的に製造することができる。

(A) 遷移金属化合物

(B) 遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成する化合物

(C) 有機アルミニウム化合物

【0025】この場合、上記遷移金属化合物 (A) としては、周期律表のIVB族、VB族、VIB族、VIIB族、VIII族に属する遷移金属を含む遷移金属化合物を使用することができる。上記遷移金属として、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、クロム、マンガン、ニッケル、パラジウム、白金等が好ましく、中でもジルコニウム、ハフニウム、チタン、ニッケル、パラジウムが好ましい。

【0026】このような遷移金属化合物 (A) としては、種々のものが挙げられるが、特にIVB族、VIII族の遷移金属を含む化合物、中でも周期律表のIVB族から選ばれる遷移金属、すなわちチタニウム (Ti)、ジルコニウム (Zr) 又はハフニウム (Hf) を含有する化合物を好適に使用することができ、特に下記一般式 (I)、(II)又は(III)で示されるシクロペンタジエニル化合物又はこれらの誘導体あるいは下記一般式 (IV) で示される化合物又はこれらの誘導体が好適である。

... (I)

... (II)

... (III)

... (IV)

同一のものであってもよく、互いに異なるものであってもよい。]

【0028】上記 (I)~(III)式における置換シクロペンタジエニル基としては、例えば、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、イソプロピルシクロペンタジエニル基、1, 2-ジメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル基、1, 2, 3-トリメチルシクロペンタジエニル基、1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシリルシクロペンタジエニル基等が挙げられる。また、上記 (I)~(IV)式における $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ の具体例としては、例えば、ハロゲン原子としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子；炭素数1~20のアルキル基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基；炭素数1~20のアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基；炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基；炭素数1~20のアシルオキシ基

としてヘプタデシルカルボニルオキシ基；けい素原子を含む置換基としてトリメチルシリル基、(トリメチルシリル)メチル基；ルイス塩基としてジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、テトラヒドロチオフェン等のチオエーテル類、エチルベンゾエート等のエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、ピリジン、2, 2'-ビピリジン、フェナントリン等のアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類；鎖状不飽和炭化水素としてエチレン、プタジエン、1-ペンテン、イソプレン、ペンタジエン、1-ヘキセン及びこれらの誘導体；環状不飽和炭化水素としてベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘプタトリエン、シクロオクタジエン、シクロオクタトリエン、シクロオクタテトラエン及びこれらの誘導体等が挙げられる。また、上記(II)式におけるAの共有結合による架橋としては、例えばメチレン架橋、ジメチルメチレン架橋、エチレン架橋、1, 1'-シクロヘキシレン架橋、ジメチルシリレン架橋、ジメチルゲルミレン架橋、ジメチルスタニレン架橋等が挙げられる。

【0029】このような化合物として、例えば下記のもの及びこれら化合物のジルコニウムをチタニウム又はハフニウムで置換した化合物が挙げられる。

(I) 式の化合物

(ペンタメチルシクロペンタジエンル)トリメチルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエンル)トリフェニルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエンル)トリベンジルジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエンル)トリクロロジルコニウム、(ペンタメチルシクロペンタジエンル)トリメトキシジルコニウム、(シクロペンタジエンル)トリメチルジルコニウム、(シクロペンタジエンル)トリフェニルジルコニウム、(シクロペンタジエンル)トリベンジルジルコニウム、(シクロペンタジエンル)トリクロロジルコニウム、(シクロペンタジエンル)トリメトキシジルコニウム、(シクロペンタジエンル)ジメチル(メトキシ)ジルコニウム、(メチルシクロペンタジエンル)トリメチルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエンル)トリフェニルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエンル)トリベンジルジルコニウム、(メチルシクロペンタジエンル)トリクロロジルコニウム、(メチルシクロペンタジエンル)ジメチル(メトキシ)ジルコニウム、(ジメチルシクロペンタジエンル)トリクロロジルコニウム、(トリメチルシクロペンタジエンル)トリクロロジルコニウム、(トリメチルシリルシクロペンタジエンル)トリメチルジルコニウム、(テトラメチルシクロペンタジエンル)トリクロロジルコニウム、

【0030】(II) 式の化合物

ビス(シクロペンタジエンル)ジメチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエンル)ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエンル)ジエチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエンル)ジベンジルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエンル)ジメトキシジルコニウム、ビス(シクロペンタジエンル)ジクロロジルコニウム、ビス(シクロペンタジエンル)ジヒドリドジルコニウム、ビス(シクロペンタジエンル)モノクロモノヒドリドジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエンル)ジメチルジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエンル)ジクロロジルコニウム、ビス(メチルシクロペンタジエンル)ジベンジルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエンル)ジメチルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエンル)ジクロロジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエンル)ジベンジルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエンル)クロロメチルジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエンル)ヒドリドメチルジルコニウム、(シクロペンタジエンル)(ペンタメチルシクロペンタジエンル)ジクロロジルコニウム、

【0031】(III) 式の化合物

エチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジクロロジルコニウム、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエンル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエンル)ジクロロジルコニウム、イソプロピリデン(シクロペンタジエンル)(9-フルオレニル)ジメチルジルコニウム、イソプロピリデン(シクロペンタジエンル)(9-フルオレニル)ジクロロジルコニウム、[フェニル(メチル)メチレン](9-フルオレニル)(シクロペンタジエンル)ジメチルジルコニウム、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエンル)(9-フルオレニル)ジメチルジルコニウム、エチレン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエンル)ジメチルジルコニウム、シクロヘキシリデン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエンル)ジメチルジルコニウム、シクロペンチリデン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエンル)ジメチルジルコニウム、シクロブチリデン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエンル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエンル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエンル)ジクロロジルコニウム、ジメチルシリレンビス(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエンル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンスビス(インデニル)ジクロロジルコニウム

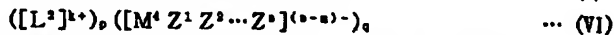
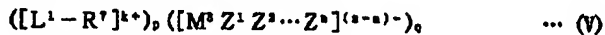
【0032】上記一般式(I), (II), (III)で示されるシクロペンタジエンル化合物以外の化合物の例とし

ては、前記 (IV) 式の化合物が挙げられ、例えば下記化合物あるいはこれらのジルコニウムをハフニウム、チタニウムに置き換えた化合物等のアルキル基、アルコキシ基及びハロゲン原子の1種又は2種以上を持つジルコニウム化合物、ハフニウム化合物、チタニウム化合物が挙げられる。テトラメチルジルコニウム、テトラベンジルジルコニウム、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、テトラクロロジルコニウム、テトラプロモジルコニウム、ブトキシトリクロロジルコニウム、ジブトキシジクロロジルコニウム、ビス (2, 5-ジ-*t*-ブチルフェノキシ) ジメチルジルコニウム、ビス (2, 5-ジ-*t*-ブチルフェノキシ) ジクロロジルコニウム、ジルコニウムビス (アセチルアセトナート) 、

【0033】また、VB~VIII族の遷移金属を含む遷移金属化合物としては、特に制限はなく、クロム化合物の具体例として、例えば、テトラメチルクロム、テトラ (*t*-ブトキシ) クロム、ビス (シクロペンタジエニル) クロム、ヒドリドトリカルボニル (シクロペンタジエニル) クロム、ヘキサカルボニル (シクロペンタジエニル) クロム、ビス (ベンゼン) クロム、トリカルボニルトリス (ホスホン酸トリフェニル) クロム、トリス (アリル) クロム、トリフェニルトリス (テトラヒドロフラン) クロム、クロムトリス (アセチルアセトナート) 等が挙げられる。

【0034】マンガン化合物の具体例としては、例えば、トリカルボニル (シクロペンタジエニル) マンガン、ペンタカルボニルメチルマンガン、ビス (シクロペンタジエニル) マンガン、マンガンビス (アセチルアセトナート) 等が挙げられる。

【0035】ニッケル化合物の具体例としては、例えば、ジカルボニルビス (トリフェニルホスフィン) ニッケル、ジプロモビス (トリフェニルホスフィン) ニッケル、二窒素ビス (ビス (トリシクロヘキシルホスフィン) ニッケル) 、クロロヒドリドビス (トリシクロヘキシルホスフィン) ニッケル、クロロ (フェニル) ビス (トリフェニルホスフィン) ニッケル、ジメチルビス*



(但し、 L^1 は M^2 、 $R^1 R^2 M^2$ 、 R^{10} 、C又は $R^{11} M^2$ で 40 ある)

【0038】[(V)、(VI) 式中、 L^1 はルイス塩基、 M^2 及び M^2 はそれぞれ周期律表のVB族、VIB族、VII族、VIII族、IB族、IIB族、IIIA族、IVA族及びVA族から選ばれる元素、好ましくは、IIIA族、IVA族及びVA族から選ばれる元素、 M^2 及び M^2 はそれぞれ周期律表のIIIB族、IVB族、VB族、VIB族、VIIB族、VII族、IA族、IB族、IIA族、IIB族及びIIIA族から選ばれる元素、 $Z^1 \sim Z^n$ はそれぞれ水素原子、シアルキルアミノ基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数 50

* (トリメチルホスフィン) ニッケル、ジエチル (2, 2'-ビピリジル) ニッケル、ビス (アリル) ニッケル、ビス (シクロペンタジエニル) ニッケル、ビス (メチルシクロペンタジエニル) ニッケル、ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ニッケル、アリル (シクロペンタジエニル) ニッケル、(シクロペンタジエニル) (シクロオクタジエン) ニッケルテトラフルオロ硼酸塩、ビス (シクロオクタジエン) ニッケル、ニッケルビスアセチルアセトナート、アリルニッケルクロライド、テトラキス (トリフェニルホスフィン) ニッケル、塩化ニッケル、 $(C_6H_5)_3Ni\{OC(C_6H_5)CH=P(C_6H_5)_2\}\{P(C_6H_5)_3\}$ 、 $(C_6H_5)_3Ni\{OC(C_6H_5)C(SO_3Na)=P(C_6H_5)_2\}\{P(C_6H_5)_3\}$ 等が挙げられる。

【0036】パラジウム化合物の具体例としては、例えば、ジクロロビス (ベンゾニトリル) パラジウム、カルボニルトリス (トリフェニルホスフィン) パラジウム、ジクロロビス (トリエチルホスフィン) パラジウム、ビス (イソシアン化 *t*-ブチル) パラジウム、パラジウムビス (アセチルアセトナート) 、ジクロロ (テトラフェニルシクロブタジエン) パラジウム、ジクロロ (1, 5-シクロオクタジエン) パラジウム、アリル (シクロペンタジエニル) パラジウム、ビス (アリル) パラジウム、アリル (1, 5-シクロオクタジエン) パラジウム、テトラフルオロ硼酸塩、(アセチルアセトナート) (1, 5-シクロオクタジエン) パラジウムテトラフルオロ硼酸塩、テトラキス (アセトニトリル) パラジウムニテトラフルオロ硼酸塩等が挙げられる。

【0037】次に、化合物 (B) としては、遷移金属化合物 (A) と反応してイオン性の錯体を形成する化合物であればいずれのものでも使用できるが、カチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる化合物、特にカチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる配位錯化合物を好適に使用することができる。このようなカチオンと複数の基が元素に結合したアニオンとからなる化合物としては、下記式 (V) あるいは (VI) で示される化合物を好適に使用することができる。

6~20のアリールオキシ基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、炭素数1~20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1~20のアシルオキシ基、有機メタロイド基又はハロゲン原子を示し、 $Z^1 \sim Z^n$ はその2以上が互いに結合して環を形成していてもよい。 R^1 は水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 R^2 及び R^2 はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 R^{10} は炭素数1~20のアルキル

基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。R¹¹はテトラフェニルボルフィリン、フタロシアニン等の大環状配位子を示す。mはM³、M⁴の原子価で1~7の整数、nは2~8の整数、kは[L¹-R¹], [L²]のイオン価数で1~7の整数、pは1以上の整数、q=(p×k)/(n-m)である。]

【0039】上記ルイス塩基の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、p-ブロモ-N,N-ジメチルアニリン、p-ニトロ-N,N-ジメチルアニリン等のアミン類、トリエチルフォスフィン、トリフェニルフォスフィン、ジフェニルフォスフィン等のフォスフィン類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジエチルチオエーテル、テトラヒドロチオフェン等のチオエーテル類、エチルベンゾート等のエステル類等が挙げられる。M³及びM⁴の具体例としてはB, Al, Si, P, As, Sb等、好ましくはB又はP、M⁵の具体例としてはLi, Na, Ag, Cu, Br, I, I₂等、M⁶の具体例としてはMn, Fe, Co, Ni, Zn等が挙げられる。

【0040】Z¹~Z⁴の具体例としては、例えば、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基；炭素数1~20のアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基；炭素数6~20のアリールオキシ基としてフェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、ナフチルオキシ基；炭素数1~20のアルキル基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基；炭素数6~20のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基としてフェニル基、p-トリル基、ベンジル基、4-ターシャリーブチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,3-ジメチルフェニル基；炭素数1~20のハロゲン置換炭化水素基としてp-フルオロフェニル基、3,5-ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3,4,5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基；ハロゲン原子としてF, Cl, Br, I；有機メタロイド基として五メチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシン基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素基が挙げられる。R¹, R¹⁰の具体例としては、先に挙げたものと同様なものが挙げられる。R⁸及びR⁹の置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、メチルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル

ル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基等のアルキル基で置換されたものが挙げられる。ここで、アルキル基は通常炭素数が1~6であり、置換されたアルキル基の数は1~5の整数で選ぶことができる。(V), (VI)式の化合物の中では、M³, M⁴が硼素であるものが好ましい。

【0041】(V), (VI)式の化合物の中で、具体的には、下記のものゝ特に好適に使用できる。

(V) 式の化合物

- 10 テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチルトリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルトリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチルトリフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム、テトラフェニル硼酸メチル(2-シアノピリジニウム)、テトラフェニル硼酸トリメチルスルホニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルジメチルスルホニウム、

- 【0042】テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(テトラエチルアンモニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(メチルトリ(n-ブチル)アンモニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(ベンジルトリ(n-ブチル)アンモニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルトリフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸アニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチル(m-ニトロアニリニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチル(p-ブロモアニリニウム)、

- 【0043】テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(p-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(N-メチルピリジニウ

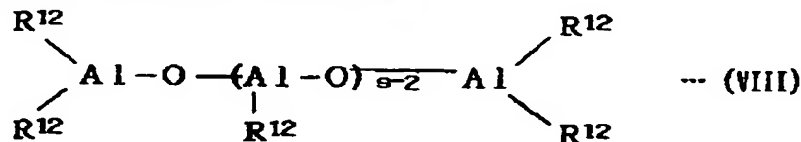
ム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(N-ベンジルピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(O-シアノ-N-メチルピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(p-シアノ-N-メチルピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(p-シアノ-N-ベンジルピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルスルホニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ペンシルジメチルスルホニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラフェニルホスホニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルホスホニウム、テトラキス(3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム、ヘキサフルオロ砒素酸トリエチルアンモニウム、

[0044] (VI) 式の化合物

テトラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラフェニル硼酸(テトラフェニルボルフィリンマンガン)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸フェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(1, 1'-ジメチルフェロセニウム)、テトラキス(ペンタフルオ

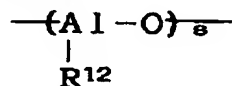


(R^{12} は炭素数1~20、好ましくは1~12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基等の炭化水素基、Qは水素原子、炭素数1~20のアルコキシ基又はハロゲン原子を示す。rは $1 \leq r \leq 3$ の範囲のものである。)式(VII)の化合物として、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチル



(R^{12} は式(VII)と同じものを示す。sは重合度を示し、通常3~50、好ましくは7~40である。)で示される鎖状アルミノキサン。

★



(R^{12} は式(VII)と同じものを示す。また、sは重合度を示し、好ましい繰返し単位数は3~50、好ましくは7~40である。)で示される繰返し単位を有する環状アルキルアルミノキサン。(VII)~(IX)式の化合物の中で、好ましいのは炭素数3以上のアルキル基、なかでも分岐アルキル基を少なくとも1個以上有するアルキル基含有アルミニウム化合物又はアルミノキサンである。特に好ましいのは、トリイソブチルアルミニ

*ロフェニル)硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸アセチルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ホルミルフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸シアノフェロセニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸銀、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリチル、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸リチウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ナトリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(テトラフェニルボルフィリンマンガン)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(テトラフェニルボルフィリン鉄クロライド)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸(テトラフェニルボルフィリン亜鉛)、テトラフルオロ硼酸銀、ヘキサフルオロ砒素酸銀、ヘキサフルオロアンチモン酸銀、

[0045] また、(V)、(VI)式以外の化合物、例えばトリ(ペンタフルオロフェニル)硼素、トリ(3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)硼素、トリフェニル硼素等も使用可能である。

[0046] (C)成分である有機アルミニウム化合物としては、下記一般式(VII)、(VIII)又は(IX)で示されるものが挙げられる。



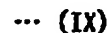
※アルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

[0047]

[化3]

★[0048]

[化4]



ウム又は重合度7以上のアルミノキサンである。このトリイソブチルアルミニウム又は重合度7以上のアルミノキサンあるいはこれらの混合物を用いた場合には、高い活性を得ることができる。また、(VII)~(IX)式で示されるアルミノキサンを水等の活性水素を持つ化合物で変成した変成アルミノキサンも好適に使用される。

[0049] 前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水等の縮合剤とを接触させる方法

が挙げられるが、その手段に特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩等に含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法等がある。

【0050】本発明オレフィン系共重合体の製造に用いる触媒は、上記(A)及び(B)成分あるいは(A)、(B)及び(C)成分を主成分とするものである。この場合、(A)成分と(B)成分との使用条件は限定されないが、(A)成分:(B)成分の比(モル比)を1:0.01~1:100、特に1:0.5~1:10、中でも1:1~1:5とすることが好ましい。また、使用温度は-100~250℃の範囲とすることが好ましく、圧力、時間は任意に設定することができる。

【0051】また、(C)成分の使用量は、(A)成分1モルに対し通常0~2,000モル、好ましくは5~1,000モル、特に好ましくは10~500モルである。(C)成分を用いると重合活性の向上を図ることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が重合体中に多量に残存し好ましくない。

【0052】触媒成分の使用態様には制限はなく、例えば(A)成分、(B)成分を予め接触させ、あるいはさらに接触生成物を分離、洗浄して使用してもよく、重合系内で接触させて使用してもよい。また、(C)成分は、予め(A)成分、(B)成分あるいは(A)成分と(B)成分との接触生成物と接触させて用いてもよい。接触は、あらかじめ接触させてもよく、重合系内で接触させてもよい。さらに、触媒成分は、モノマー、重合溶媒に予め加えたり、重合系内に加えることもできる。なお、触媒成分は、必要により無機あるいは有機の担体に担持して用いることもできる。

【0053】反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー/上記(A)成分(モル比)あるいは原料モノマー/上記(B)成分(モル比)が1~10³、特に100~10⁷となるのが好ましい。

【0054】重合方法としては、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、気相重合等のいずれの方法を用いてもよい。また、パッチ法でも連続法でもよい。重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、クロロホルム、シクロロメタン等のハロゲン化炭化水素等を用いることができる。これらの溶媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上のものを組合せてもよい。また、 α -オレフィン等のモノマーを溶媒として用

いてもよい。

【0055】重合条件に関し、重合温度は-100~250℃、特に-50~200℃とすることが好ましい。重合時間は通常1分~10時間、反応圧力は常圧~100Kg/cm²G、好ましくは常圧~50Kg/cm²Gである。共重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の使用量や重合温度の選択、さらには水素存在下での重合反応によることができる。

【0056】本発明の延伸フィルムは、前述した環状オレフィン系共重合体からなる原反(シート又はフィルム)を一軸又は二軸延伸したものである。この場合、本発明の延伸フィルムは、上記原反を縦(MD)方向に0から20倍までの範囲で延伸し、横(TD)方向に0から20倍までの範囲で延伸したものであることが好ましい。

【0057】ここで、原反(シート又はフィルム)を成形する方法としては、Tダイ法、インフレーション法等の一般的なシートやフィルムの成形法を採用することができる。このとき、成形される原反の厚さには特に制限はないが、肉厚0.01~5mm、特に0.02~3mmとすることが好ましい。なお、原反(シート又はフィルム)を形成する環状オレフィン系共重合体には、各種添加剤や充填剤を加えることができる。添加剤としては、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、発泡剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックスなどを挙げることができ、その配合量は適宜量でよい。こうして成形した原反を縦(MD)方向に0から20倍までの範囲で延伸し、横(TD)方向に0から20倍までの範囲で延伸することにより、本発明の低温シュリンク性に優れた延伸フィルムを得ることができる。

【0058】延伸は、環状オレフィン系共重合体のガラス転移温度(T_g)以上、軟化点以下の延伸温度で一軸あるいは逐次又は同時に縦方向及び/又は横方向に行なう。縦、横の延伸倍率は、要求される物性に依りて任意に選択することができる。この場合、本発明延伸フィルムの製造においては、延伸温度は特に制限なくT_g+30℃~T_g+150℃、特にT_g+40℃~T_g+100℃の温度とすることが好ましい。通常の樹脂の延伸温度であるT_g~T_g+60℃、あるいはT_g+40℃で前記環状オレフィン系共重合体からなる原反の延伸を行なうと、延伸後の弾性回復が大きく、延伸を十分に行なえないことがある。延伸手段としては、ロール延伸、テンター延伸、インフレーション法等の一般的な延伸手段を採用することができる。

【0059】本発明延伸フィルムを製造する好ましい方法を具体的に説明すると、まず環状オレフィン系共重合体からTダイ成形法、インフレーション成形法等によって肉厚0.01~5mm、好ましくは0.02~3mmの原反フィルム又はシートを成形する。そして、この原

反を前述した延伸温度で一軸あるいは逐次又は同時に縦方向及び／又は横方向に延伸する。

【0060】本発明の延伸フィルムは、低温シュリンク性を持つため、任意の形状に簡単に調節することができ、例えば食品用、医療品用、運搬用等の包装用材料として有効に使用することができる。この場合、本発明の延伸フィルムは、透明性に優れ、かつ流通過程における衝撃、振動、圧縮などの外力から被包装物を保護する強度も有する。なお、本発明延伸フィルムの厚みには特に限定はなく、本発明延伸フィルムはシート状のものを包

【0061】

【実施例】次に、実施例及び比較例により本発明を具体的に示すが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。まず、多層材料の製造に先立ち、下記参考例1、2の環状オレフィン系共重合体を製造した。

【0062】参考例1（エチレンと2-ノルボルネンとの共重合）

窒素雰囲気下、室温において、30リットルのオートクレーブにトルエン15リットル、トリイソブチルアルミニウム（TIBA）23ミリモル、四塩化ジルコニウム0.038ミリモル、テトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸アニリニウム0.060ミリモルをこの順番に入れ、続いて2-ノルボルネンを70重量%含有するトルエン溶液2.4リットル（2-ノルボルネンとして16.0モル）を加えた。80℃に昇温した後、エチレン分圧が8Kg/cm²になるように連続的にエチレンを導入しつつ、110分間反応を行なった。反応終了後、ポリマー溶液を15リットルのメタノール中に投入してポリマーを析出させた。このポリマーを濾取して乾燥し、環状オレフィン系共重合体（a1）を得た。環状オレフィン系共重合体（a1）の収量は2.93Kgであった。重合活性は846Kg/gZrであった。

【0063】得られた環状オレフィン系共重合体（a1）の物性は下記の通りであった。¹³C-NMRの30ppm付近に現れるエチレンに基づくピークとノルボルネンの5及び6位のメチレンに基づくピークの和と32.5ppm付近に現れるノルボルネンの7位のメチレン基に基づくピークとの比から求めたノルボルネン含量は7.7モル%であった。135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は1.01dl/g、X線回折法により求めた結晶化度は1.0%であった。測定装置として東洋ボールディング社製パイブロン11-EA型を用い、巾4mm、長さ40mm、厚さ0.1mmの測定片を昇温速度3℃/分、周波数3.5Hzで測定し、この時の損失弾性率（E''）のピークからガラス転移温度（Tg）求めたところ、Tgは0℃であった。測定装置としてウォーターズ社製ALC/GPC150Cを用い、1, 2, 4-トリクロロベンゼン溶媒、135℃にて、ポリエチレン換算で重量平均分子量Mw、数平均分

子量Mn、分子量分布（Mw/Mn）を求めたところ、Mwは58,100、Mnは30,400、Mw/Mnは1.91であった。パーキンエルマー社製7シリーズのDSCによって10℃/分の昇温速度で、-50℃～150℃の範囲で融点（Tm）を測定したところ、Tmは72℃（ブロードなピーク）℃であった。

【0064】参考例2（エチレンと2-ノルボルネンとの共重合）

参考例1において、トリイソブチルアルミニウムの代わりにエチルアルミニウムセスキクロリドを300ミリモル、四塩化ジルコニウムの代わりにVO（OC₂H₅）Cl₂を30ミリモル用い、かつテトラ（ペンタフルオロフェニル）硼酸アニリニウムを使用せず、また2-ノルボルネンの使用量を3モル、重合温度を30℃、エチレン分圧を1Kg/cm²、重合時間を30分間とした以外は、参考例1と同様にして環状オレフィン系共重合体（a2）を得た。環状オレフィン系共重合体（a2）の収量は480gであった。また、参考例1と同様にして求めたノルボルネン含量は24.6モル%、極限粘度 $[\eta]$ は1.21dl/g、融点（Tm）は100℃（シャープなピーク）、ガラス転移温度（Tg）は50℃、Mw/Mnは4.26であった。

【0065】次に、上記参考例で得られた環状オレフィン系共重合体を用いた実施例及び比較例を示す。

実施例1～7、比較例1～2

環状オレフィン系共重合体a1及びa2を190℃、100kg/cm²で3分間熱プレスし、厚さ100μmの原反フィルムを得た。これから長さ20mm、幅100mmの試験片を切り出した。上記試験片を表1に示す延伸温度、延伸倍率で一軸延伸し、1分間保持した後、冷却した。延伸強力を開放した後の試験片の延伸倍率及び延伸フィルムの力学特性を測定した。結果を表1に示す。

【0066】ここで、各項目の測定は下記のように行なった。

引張弾性率

オートグラフを用いてJIS-K7113に従って行なった。

引張破断強度

オートグラフを用いてJIS-K7113に従って行なった。

引張破断伸び

オートグラフを用いてJIS-K7113に従って行なった。

弾性回復率

オートグラフを用い、引張速度62mm/分で、巾6mm、クランプ間50mm（L₀）の測定片を150%伸ばして引張り、5分間そのままの状態を保った後、はね返させることなく急に収縮させ、1分後にクランプ間のシート（L₁）を測定し、下記式により求めた。

弾性回復率 (%) = $[1 - \{(L_1 - L_0) / L_0\}] \times 100$

この場合、良好な弾性回復率は10%以上、特に30%以上、中でも60%以上である。

ヘイズ

デジタルヘイズコンピューター (DIGITAL HAZE COMPUTER) (スガ試験機株式会社製) を用いて JIS-K 7105 に準じて測定を行なった。

*加熱収縮率

幅6mm、長さ40mmの測定片を温水(60℃及び70℃)に5秒間浸漬後の長さL₂(mm)を測定し、下記式により求めた。

$$\text{加熱収縮率}(\%) = [1 - (L_2 / 40)] \times 100$$

[0067]

[表1]

	共重合体	延伸温度(°C)	延伸倍率	弛緩倍率*1	引張弾性率 Kg/cm ²	破断強度 Kg/cm ²	破断伸び (%)	弾性回復率 (%)	熱収縮率*2 (°C 60)	熱収縮率*2 (°C 70)	ヘイズ (%)
1	a1	70	4	4	980	325	266	95	15	25	1.4
2	a1	70	6	6	1055	410	236	93	19	30	1.3
3	a1	70	10	10	1500	425	131	90	25	28	1.5
4	a1	60	4	3	825	575	147	98	45	55	1.2
5	a1	60	6	3.7	825	725	124	99	50	57	1.3
6	a1	50	4	2.5	635	415	167	100	47	55	1.5
7	a1	50	8	3.1	890	920	136	100	50	60	1.3
1	a1	—	—	—	685	280	391	95	0	0	1.4
2	a2	90	4	4	2600	610	4	破断	0	0	4.5
実 施 例											
比較例											

*1 温度、延伸倍率の条件により、延伸後張力を弛緩した時の収縮後の実倍率。

*2 温水に5秒間浸漬後の収縮率。

[0068]

50 【発明の効果】以上説明したように、本発明の延伸フィ

ルムは、透明性、低温シュリンク性、弾性回復性に優れ、しかも引張破断強度、弾性回復率が向上したもので

ある。